

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 THOMSON DERWENT. All rts. reserv.

003648718

WPI Acc No: 1983-08723K/198304

XRAM Acc No: C83-008642

XRPX Acc No: N83-016489

Prodn. of opaque, low foamed rubber for shoe sole - by adding fibrous flock, rosin-based resin, petroleum resin and blowing agent to base rubber

Patent Assignee: SHOWA GUM KK (SHOW-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 57203402	A	19821213	JP 8270119	A	19810609	198304 B
JP 83054803	B	19831206				198401

Priority Applications (No Type Date): JP 8270119 A 19810609

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 57203402	A		5		

Abstract (Basic): JP 57203402 A

An opaque, low foamed rubber compsn., used in the sole of shoes, is obtd. by a method in which 100 pts. wt. of a natural rubber, a synthetic rubber, or their blend, to which is added a filler (e.g., hydrated silicic acid, Mg carbonate, etc.) to be used in opaque cpds., is mixed with 0.1-5 pts. wt. of a fibrous flock (e.g., of a natural or synthetic fibre) having a fibre length of 3-25 mm., 5-50 pts. wt. a rosin-based resin having a softening point of 125-135 deg.C., and an acid value of 25-30, a petroleum resin having a softening point of 120-130 deg.C and an acid value of 0-0.5, or their mixture, and 0.5-2 pts. wt. of a blowing agent, and then the mixt. is uniformly mixed together, moulded, and heated.

The foamed rubber moulding has a low expansion ratio of 0.6-0.9, a high antiskidding face with a beautiful velour effect, an expanded cross-section with fibre flocks oriented in a fixed direction, and excellent adhesiveness.

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭57-203402

⑯ Int. Cl.³
A 43 B 10/00
C 08 J 9/04
// A 43 B 13/04

識別記号
1 0 1
C E Q

庁内整理番号
7365-4F
7365-4F
6670-4F

⑰ 公開 昭和57年(1982)12月13日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑱ 靴底用半透明ゴム低発泡体の製造法

⑲ 特 願 昭57-70119
⑳ 出 願 昭51(1976)12月27日
(手続補正書提出の日)
㉑ 発 明 者 高橋明
取手市台宿600-3
㉒ 発 明 者 池田信

柏市新富町387
㉓ 発 明 者 小泉冽
東京都品川区東大井6-10-15
㉔ 出 願 人 昭和ゴム株式会社
東京都中央区京橋二丁目3番13号
㉕ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

靴底用半透明ゴム低発泡体の製造法

2. 特許請求の範囲

半透明用配合に使用される配合剤を添加した天然ゴムもしくは合成ゴムあるいはそれらのブレンドゴム100重量部に0.1~5重量部の3~25mmの長さの繊維内にある繊維フロック、5~50重量部の軟化点125~135℃、酸価25~30を有するロジン系樹脂もしくは軟化点120~130℃、酸価0~0.5を有する石油樹脂あるいはそれらの混合物及び0.5~2重量部の発泡剤を組合わせて均一に混合し成形加熱することによつて、密度0.6~0.9の低発泡状態で、表面における美麗なベロアー効果と接地面で滑りにくい効果とを発揮し、繊維フロックが一定方向に配向した発泡断面を有し、しかも接着のすぐれた靴底用半透明ゴム低発泡体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、表面が美麗なベロアー効果を有し、構造的に滑りにくい効果をもち、発泡断面が一定方向に配向された接着層の良好な靴底用半透明ゴム低発泡体の製造方法、更に詳しくは、天然ゴムあるいは(および)合成ゴムあるいはそれらのブレンドゴム配合物に繊維フロック、ロジン系樹脂もしくは石油樹脂またはその混合物および発泡剤を均一に混合成形し加熱することによつて表面が均一緻密で美麗なベロアー効果を発揮すると共に、繊維フロックと発泡効果により構造的に極めて滑りにくい効果を有し、断面に繊維フロックが一定方向に配向された半透明性を有し、かつ強力な接着性を有する靴底用ゴム低発泡体を得る方法に関するものである。

天然ゴムの一種としてソールクレープが靴底用材料として最近多用されているが、このソールクレープは天然ラテックスを凝固させたりすいクレープシートを重ね合わせて圧搾した靴底用天然クレープである。

このクレープは軽くて柔軟性があり、半透明性があつて靴底として置き易く、雪がつきにくいなどの特長を有する。しかし、断面において層状をなしているため層間はく離を起しやすく、接着方法が特殊の方法をとることが要求される。

また、未加硫シートであるため、熱や油に弱く変形しやすい。さらにベトついたり、硬化しやすく、かつ色あるいは性能にバラツキがあるなどの欠点を有している。更にもう一つの重大な欠点は天然ソールクレープは水分を含有しているため、冬季になると水分が凍結してクレープ全体が硬化し、削れて靴底として使用に耐えないことである。

従来、半透明ゴム発泡体の製造方法は、加硫剤、加硫促進剤、補強剤、および府着などを均一に混合した天然ゴムあるいは（および）合成ゴムあるいはそれらのブレンドゴムに発泡剤および発泡助剤を均一に混合成形し、金型内に所定量を充填し加熱し発泡剤を分解させ、一定時間加硫後、金型より発泡体を取り出すものである。

ている。

一般に、ゴムはプラスチックと比べると摩擦抵抗が大きく、その特長を生かして靴底として使用されている。

しかし、平滑な表面をもつ床や水に濡れた道路では、平滑な面をもつゴムおよびゴム発泡体でもすべりやすいことが知られている。このため金型に凹凸模様をつけることによつて滑り抵抗を大ならしめて使用しているのが現状である。

したがつて、金型の製作費用が嵩高となり、製作日数も多くの日数を要する欠点を有していた。

本発明者らは、天然ソールクレープの欠点を種々検討し、かつ従来の半透明ゴム低発泡体の製造方法を検討した結果、半透明用配合に使用される配合剤を添加した天然ゴムあるいは（および）合成ゴムあるいはそれらのブレンドゴムにロジン系樹脂、石油樹脂、あるいは混合物、繊維フロックおよび発泡剤の3種の配合剤を均一に混合し成形加熱することによつて、加硫品の

この場合は、表面においても断面においても単なる発泡体であるため、天然ソールクレープのような形状および外観を得ることはできない。

又、ゴム発泡体に繊維フロックを混入する製造方法も採用されているが、一般に分散が良くないという理由によつて綿、人絹、ナイロンあるいはビニロンなどの繊維フロックは3mm以下の短繊維フロックが多用されている。短繊維フロックを使用して得られる低発泡体は、繊維フロックが一定方向に配向せず表面におけるベロアー効果は全く期待できない。又、その断面も天然ソールクレープに類似したものととはならない。

靴底用として半透明あるいは透明ゴム発泡体が市場に提供されているが、その接着力において極めて劣弱であり、通常使用されている接着方法あるいは接着剤では靴底としての必要な接着力を得られない欠点を有しており、一般的に半透明あるいは透明ゴムもしくはその発泡体においては接着力が極めて低いことが常識化され

平滑な表面の発泡した気泡の間に長い繊維フロックが均一緻密に配列された美麗なベロアー効果を見出すことができた。また、ベロアー効果をもつた表面が気泡と繊維フロックによる第2図に示すような構造を有するために靴底として道路に接触した場合、摩擦抵抗が大きく、そのため滑りにくいという効果が有効に発揮でき、特に濡れた道路面においても滑りにくいという特長を見出した。

また、断面構造は通常の発泡体と異なり、長い繊維フロックが一定方向に配向し、天然ソールクレープに類似していることを見出した。

このゴム低発泡体の物性は、天然ゴムクレープと比較して優れた性質を有することが認められた。

本発明による代表的なゴム低発泡体と天然ソールクレープの物性の比較を第1表に示す。

第 1 表

	半透明低 発泡ゴム	天然ソール クレープ
密度 g/cm^3	0.72	0.91
老化前引張強さ Kg/cm^2	32	17
老化前伸び %	790	230
老化後引張強さ Kg/cm^2	32	3
老化後伸び %	730	900
引裂強さ B型 Kg/cm	18	11
イソオクタン浸漬 重量変化率 70℃×22H %	22.7	膨潤溶解
接着力皮とゴム $Kg/25mm$	15.9	7.5
接着力ゴムとゴム $Kg/25mm$	13.6	8.0
耐寒試験 -20℃ 90度折曲げ	異状なし	折曲げ困難

注：老化条件：70℃×96時間

本発明は、天然ソールクレープの如きシートを層状に重ね合わせたものでなく、一定の厚さに成形し、加熱したものであるから、所状はく

繊維フロックによる微細な凹凸構造が表われ、靴として履いた場合、その凹凸によつて靴が滑りにくい効果をあらわすのである。なお、図面において1は発泡した気泡、2は繊維フロック、3は表面である。

本発明の主要点は上記説明のごとく、繊維フロック、樹脂および発泡剤の3種類の配合剤を半透明用ゴム配合物と組合せて加熱成型することによつて、半透明で0.6～0.9の密度をもつたゴム低発泡体が得られ、美麗なペロアー効果、すべりにくい効果および半透明においてなおかつ接着力のすぐれた効果の三つの特長をあわせもつことである。

本発明において加熱成形後半透明性を得るには、補強剤あるいは充填剤として透明効果を有する例えば含水珪酸、炭酸マグネシウムあるいは珪酸塩などの配合剤を使用すべきである。また、半透明性を失わない範囲において顔料あるいは有機染料を使用することは一向差支えない。

難を起すことなく、第1表に示すように強度、耐老化性、耐油性、引裂強さ、耐寒性、接着力および密度において優れた特性を有することが認められる。

次に繊維フロックおよび石油樹脂、又はロジン系樹脂を含有しているために靴底としての接着力が大きく、接着法も例えばクロロブレン系接着剤などの単一成分系接着剤による従来の通常の接着法で十分であることも認められた。半透明または透明ゴムによる靴底はその接着力の低さに難点があつたが、本発明により大巾な改善がなされたものといえる。樹脂のうちの一種および樹脂を含有しないゴム発泡体の接着力の比較データを実施例第3表に示す。

このゴム低発泡体の大きな特長として、靴底として滑りにくい効果を有することである。本発泡体は第1図に示すように微細な気泡と長い繊維フロックが均一緻密に分散されており、これを渡り機によつて渡くと第2図に示すように、繊維フロックが一定方向に配列され、気泡と繊

本発明において使用している「ペロアー効果」とは次のことを意味する。

即ち、3～25mmの範囲の長い繊維と発泡剤をゴム配合物に均一に混合成形し、かつ加熱発泡して得られたゴム低発泡体を一定の厚さに渡くことによつて、繊維フロックが均一緻密でかつ一定方向に配向された平滑な面が得られる。この面は、ピロードのような感触と外観を有する起毛された美麗な表面である。この繊維フロックが微細な気泡の間に浮き出して一定方向に配向された起毛効果をいうのである。

本発明に使用する繊維フロックとは、木綿、羊毛などの天然繊維、スパン、人絹などの化学繊維、ポリアミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維などの合成繊維を3～25mmの範囲内に切断加工したフロックである。リントーのような天然繊維の場合には、その長さの範囲内であれば切断加工する必要はない。このフロックの長さは3～25mmの長さの範囲内にあるものが適切であり、これ以下の長さの繊維フロ

ックは粉末状に近く分散性は良好であるが、前述のペロアー効果を発揮することはいできないし、一定方向に繊維が配向する効果もない。

次に25mm以上の長繊維を使用すると、ゴムおよび配合剤との混合中において分散不良となるので使用できない。また、上記の3~25mmの範囲内の繊維フロックでも使用量が0.1部以下ではペロアー効果およびすべりどめ効果を発揮することはできない。

本発明において使用する樹脂は、軟化点125~135℃、酸価25~30のロジン系樹脂及び軟化点120~130℃、酸価0~0.5の石油樹脂であり、従来ゴム用配合剤としては軟化点が高いため使用されなかつた特殊の樹脂である。即ち一般のロジンを変性して軟化点を高め、酸価を25~30として不飽和度をロジンの約1/6にした変性樹脂である。この樹脂をゴムに添加することにより、固形ゴムに比較して物性的に弱いゴム発泡体を強化すると共に発泡助剤としての発泡効果を高める二重の効果があるこ

とが見出された。又石油樹脂も一般ゴム用としては通常軟化点が100℃以下のものであり、主として固形ゴムの粘着剤、軟化剤、可塑剤、分散剤あるいは有機補強剤として作用するものであるが、その軟化点を高め、不飽和度を少なくすることによつて前記ロジン系樹脂とほぼ同じ効果を発揮することが見出された。その使用量としては5~50部が適当であるが、特に10~30部が望ましい。この樹脂を使用する目的としては、発泡を容易にし、発泡体の密度を低下せしめることと加硫後の接着力を向上せしめるものである。

使用量が5部以下の場合には発泡体の密度が0.9以上となり発泡助剤としての効果がなく、かつ加硫後の接着力を高める効果は全く得られない。又、50部以上では加硫を阻害し、発泡を安定させることは困難である。

本発明に使用される発泡剤は常温で液体または固体の化合物で加熱することによつて分解してガスを発生する公知のものである。

第 2 表

配合成分(単位:重量部)	部 1	部 2	部 3	部 4
SBR 1502	100	100	100	100
活性亜鉛華	2	2	2	2
含水珪酸	30	30	30	30
ジシクロヘキシルアミン	1	1	1	1
ステアリン酸	1	1	1	1
ロジン系樹脂 (軟化点130℃、酸価27)	—	5	50	56
ヂベンゾチアソールジサルファイド	2	2	2	2
T. M. T	0.5	0.5	0.5	0.5
いおう	2	2	2	2
DNPT	1	1	1	1
コットンフロック	3mm以下 1.5	3~25mm 1.5	3~25mm 1.5	25mm以上 1.5
計	141.0	146.0	191.0	196.0

第3表に第2表の配合成分によつて得られた発泡体の物性および性状を示す。

有機発泡剤としてはニトロソ系、芳香族ヒドラジド系、アソ系などがあり、例えばアソチカルボンアシド、ジアリアミノベンゼン、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホニルヒドラジド、ベンゼンスルホニルヒドラジドなどである。

発泡剤の使用量は使用する配合剤によつてその発泡剤の量も異なるが、ゴム低発泡体の密度を0.6~0.9とするためには0.5~2部の範囲が適当である。

次に本発明法による実施例を示す。

実施例 1

半透明ゴム低発泡体配合成分として第2表中部1は樹脂を使用しない例で、部2及び部3は本発明例、又部4は本発明に規定した以上の樹脂を使用した例である。

第 3 表

項 目	底 1	底 2	底 3	底 4
密 度 g/cm^3	0.95	0.88	0.60	0.53
引張強さ Kg/cm^2	46	42	25	18
伸 び %	330	560	860	950
引裂強さ(B型) Kg/cm	16	21	17	12
形 能 強 さ $Kg/25mm$	5.5	10.7	14.5	11.3
液面外観(ベロア-効果)	なし	あり	あり	なし
コットンフロックの分散性	良好	良好	良好	不良

接着強さはクロロブレン系接着剤使用、皮とゴムとの接着

第3表の結果によると、樹脂を使用した場合と使用しない場合を比較すると、加熱発泡体の比重が極めて大きく異なっていることと、接着力に大きな差が認められることがわかる。

また、樹脂量を多くすると加圧が不安定であり、伸びも大きく、靴底として適正な物性が得られない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による低発泡体の発泡した気泡と繊維フロックが分散した状態を示す拡大断面

面図であり、第2図は第1図の発泡体の液面を有する拡大断面図である。

1 … 発泡した気泡 2 … 繊維フロック
3 … 液面

代理人

谷 山 輝 雄



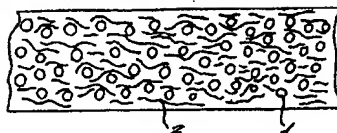
岸 田 正 行



新 部 興 治



第 1 図



第 2 図

